



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
CAMPUS DIADEMA**



AVALIAÇÃO TEÓRICA DE DIFERENTES PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS

UC: Trabalho de conclusão de curso II

Profa. Dra. Milene Costa Codolo

Andressa Amorim Andriatta

Diadema - SP
Fevereiro / 2021

Andressa Amorim Andriatta

**AVALIAÇÃO TEÓRICA DE DIFERENTES PROCESSOS DE
PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
como exigência parcial para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química, ao
Departamento de Engenharia Química na
Universidade Federal de São Paulo – Campus
Diadema.

Orientadora: Profa. Dra. Milene Costa Codolo.

Diadema - SP
Fevereiro / 2021

Dados Internacionais da Catalogação na Publicação (CIP)

Andriatta, Andressa

Avaliação teórica de diferentes processos de purificação de biogás / Andressa Andriatta. -- Diadema, 2021.
40 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Paulo - Campus Diadema, 2021.

Orientador: Milene Costa Codolo

1. Biogás. 2. Purificação. 3. Energia renovável. 4. Metano. I.
Título.

ANDRESSA AMORIM ANDRIATTA

**AVALIAÇÃO TEÓRICA DE DIFERENTES PROCESSOS
DE PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como exigência parcial para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química, ao Instituto de
Ciências Ambientais, Químicas e
Farmacêuticas da Universidade Federal
de São Paulo – Campus Diadema.

Aprovado em: 22/02/2021

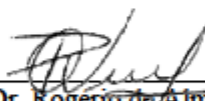
BANCA EXAMINADORA



Prof.ª/Dr.ª Milene Costa Codolo
Orientador



Prof.ª/Dr.ª Kátia Ribeiro



Prof. Dr. Rogério de Almeida Vieira

Diadema (SP)
2021

AGRADECIMENTOS

O Trabalho de Conclusão de Curso é definitivamente a fechada de um ciclo e a chave para abrir outras portas. Um ciclo que teve seus altos e baixos, choros e risadas, mas que fez com que eu aprendesse a cada caminhada e amadurecesse com todos os tropeços.

Primeiramente, eu agradeço imensamente pelo apoio da minha família: mãe Eliane, pai Andrielli e irmã Tatiana. Tempo em que me apoiaram em fazer um cursinho para passar em uma Federal e principalmente, no tempo em que vim morar em uma cidade grande, sozinha e distante de todos. Agradeço a minha mãe que sempre me encorajou a continuar a seguir essa trilha, que nem sempre foi fácil.

Estamos passando por um momento difícil no mundo, com a pandemia do COVID-19 e eu percebi que devemos dar valor as pessoas que realmente querem o seu bem e que estão ao seu lado sempre que precisar. Logo, além da minha família, quero agradecer aos meus amigos que foram essenciais para eu conseguir alcançar essa conquista e não desistir de tudo, independente do que tenho passado nesse momento extremamente difícil. Bruno, Carolyne Palomo, Daniela Fonseca, Daniéle Medeiros, Nathalia Barichello, Laiana, Pâmela e Viviane Gundes: obrigada por ficarem ao meu lado mesmo com minhas oscilações de humor e momentos difíceis como a depressão. Também não posso deixar de agradecer ao meu companheiro de vida, Vinicius Souza, que não desistiu de mim em nenhum momento, que soube que eu era capaz de concluir essa tarefa, que permaneceu ao meu lado nos momentos mais difíceis da minha vida e mesmo assim, não desistiu de mim.

Um agradecimento especial, à minha orientadora Dra. Milene Codolo. À minha imensa gratidão, por todo apoio aos meus estudos (desde FT 3), pela paciência, pelo apoio e entendimento em que tive momentos de recaída, pelo extraordinário conhecimento na área.

Por último e não menos importante, à UNIFESP, pelo vasto conhecimento oferecido que permitiu que eu chegasse até aqui, preparada para o que me espera no futuro. E também pelos ótimos professores que fizeram parte da minha formação acadêmica.

RESUMO

Devido à crescente preocupação ambiental em relação a energias renováveis, a busca por outras fontes tende a crescer nos últimos anos. Em virtude disso, o biogás vem sendo amplamente explorado como fonte alternativa de energia renovável. Porém, sua utilização requer a remoção predecessora de contaminantes, incluindo, principalmente, o dióxido de carbono e ácido sulfúrico. A purificação é necessária, pois a presença de CO_2 reduz o potencial energético do gás e o H_2S compromete o funcionamento dos motores e a corrosão de tubulações de equipamentos. O processo de purificação do biogás pode ser realizado por meio de diversas técnicas, entre elas separação por membranas, absorção, adsorção, separação criogênica e separação biológica. As novas tecnologias envolvem a junção e otimização dos métodos já existentes.

O principal objetivo desse trabalho é levantar dados da literatura, avaliar e comparar os melhores métodos de purificação do biogás, apresentando suas vantagens e desvantagens. Os dados da literatura mostraram que a seleção da tecnologia adequada depende das condições específicas do biogás, materiais disponíveis e custo do processo de purificação. Além disso, inferiu-se que o levantamento de dados viabiliza identificar futuras oportunidades e otimizações no que refere-se a purificação do biogás.

Palavras chave: biogás, energia renovável, purificação, metano.

ABSTRACT

Due to the growing environmental concern in relation to renewable energies, the search for other sources has tended to grow in recent years. As a result, biogas has been widely explored as an alternative source of renewable energy. However, its use requires the predecessor removal of contaminants, including, mainly, carbon dioxide and sulfuric acid. The purification is necessary, because the presence of CO₂ reduces the energy potential of the gas and H₂S compromises the functioning of engines and corrosion of equipment pipes. The biogas purification process can be carried out using various techniques, including membrane separation, absorption, adsorption, cryogenic separation and biological separation. New technologies involve combination and optimizing existing methods.

The main objective of this work is to collect data from the literature, evaluate and compare the best methods of biogas purification, presenting its advantages and disadvantages. The literature data showed that the selection of the appropriate technology depends on the specific conditions of the biogas, available materials and cost of the purification process. In addition, it was inferred that the data survey makes it possible to identify future opportunities and optimizations with regard to biogas purification.

Keywords: biogas, renewable energy, purification, methane.

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Objetivos	2
3	Revisão bibliográfica	3
3.1	Purificação por membrana	3
3.1.1	Membranas de Matriz Mista	5
3.1.2	Acetado de celulose	7
3.1.3	Membrana de Poliimida	7
3.2	Purificação por absorção.....	8
3.2.1	Absorção Física	9
3.2.2	Absorção Química	10
3.3	Purificação por adsorção.....	11
3.3.1	Materiais adsorventes.....	14
3.4	Purificação por processo criogênico.....	16
3.5	Purificação biológica	17
4	Novas tecnologias de Purificação do Biogás	17
4.1	Nanotubos de organossilício porosos em membranas de matriz mista baseadas em pebax para purificação de biogás.....	18
4.2	Purificação de biogás sob condições pressurizadas	19
4.3	Purificação de biogás com cinzas de Biomassa	20
4.4	Purificação de biogás usando separação criogênica e processo de destilação	21
5	Levantamento de dados e discussão	22
5.1	Levantamento de dados.....	22
5.1.1	Separação por membranas	22
5.1.2	Absorção	25
5.1.3	Adsorção	29
5.1.4	Separação Criogênica	32
5.1.5	Biológica	33
5.2	Vantagens e Desvantagens	35
6	Conclusão	36
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da permeação do gás através dos poros da membrana	4
Figura 2. Equipamentos de absorção.....	9
Figura 3. Mecanismo de reação entre amina e CO ₂	11
Figura 4. Purificação do biogás por PSA.....	13
Figura 5. Variedade de estruturas de zeólitas.	15
Figura 6. Fluxograma de separação criogênica de biogás.....	16
Figura 7. Permeabilidade de CO ₂ e seletividade CO ₂ /CH ₄ para Pebax puro, Pebax-SiNTs(0.5), Pebax-PSiNTs(0.5) e Pebax-N-PSiNTs(0.5).....	19
Figura 8. Esquema de uma planta piloto para o projeto em estudo.	20
Figura 9. Esquema da destilação binária para purificação de biogás.	21

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de membranas de matriz mista.....	6
Tabela 2. Separação de CH ₄ + CO ₂ + H ₂ S com a membrana poliimida.....	8
Tabela 3. Levantamento de dados da Literatura de purificação de biogás por Separação por Membranas.....	24
Tabela 4. Levantamento de dados da Literatura de purificação de biogás por Absorção.....	26
Tabela 5. Levantamento de dados da Literatura de purificação de biogás por Adsorção.....	30
Tabela 6. Levantamento de dados da Literatura de purificação de biogás por Separação Biológica.	33
Tabela 7. Vantagens, desvantagens e concentração final de CH ₄ dos métodos de purificação do biogás	35

1 INTRODUÇÃO

O biogás é uma mistura gasosa produzida a partir da decomposição anaeróbica de matéria orgânica, como biomassa, esterco, esgotos, resíduos urbanos, resíduos verdes e culturas.

O gás de aterro sanitário, que também é biogás, é gerado sob condições anaeróbicas a partir da decomposição de detritos orgânicos úmidos em um aterro. O peso dos materiais residuais, que são acumulados na parte superior, comprimem mecanicamente os resíduos orgânicos. Dessa forma, os resíduos orgânicos são mantidos livres de oxigênio e, assim, permitindo que os micróbios realizem digestão anaeróbica (BOGNER et al., 1995).

As várias composições no biogás dependem da matéria prima de origem e do processo de digestão anaeróbica. Geralmente, a composição do biogás que sai dos digestores é composta por 50 a 70% de CH_4 , 30 a 50% de CO_2 , baixas concentrações de H_2S , frações de vapores de água e outros gases contaminantes (MAILE; TESFAGIORGIS; MUZENDA, 2017).

O biogás produz produtos ou subprodutos industriais importantes, e o seu valor comercial aumentou por duas razões: (i) a sua liberação para a atmosfera sem o tratamento apropriado contribui significativamente para o aumento do efeito estufa e (ii) devido sua elevada concentração de metano, o biogás possui alto potencial energético.

Atualmente, os principais recursos energéticos ($\geq 85\%$ da demanda global) para o uso na vida diária, econômica ou industrial estão sendo utilizados a partir da combustão de combustíveis fósseis (PACHAURI et al., 2014). Porém, a emissão mundial de CO_2 (cerca de 80% da liberação de CO_2), derivada dessa combustão de combustíveis fósseis, é atualmente a maior preocupação ambiental (SENEVIRATNE et al., 2016).

A pesquisa em energia limpa é um dos maiores desafios para a pesquisa em energia moderna, para esta crescente ameaça de crise energética e aquecimento global. Consequentemente, o biogás tem sido explorado como uma das fontes alternativas de energia renovável com potencial para suplementar essas necessidades atuais de energia. Sua vantagem é que possui propriedades físicas e químicas semelhantes às do gás natural.

No entanto, visando a melhor utilização de biogás, torna-se necessário um tratamento mínimo deste gás, pois a sua composição pode representar problemas técnicos de combustão, visto que, CO_2 em alta concentração ocasiona um efeito de diluição no biogás, além de formar compostos ácidos corrosivos e emitir gases nocivos ao meio ambiente (DEWIL; APPELS; BAEYENS, 2006).

Em geral, a purificação do biogás tem como objetivos: (i) remover os componentes que possam danificar o sistema de gás, (ii) remover o CO_2 e permitir que o poder calorífico do metano seja ajustado a fim de atender às especificações. De acordo com Munoz e seus colaboradores (2015), o nível de purificação do biogás depende da aplicação que será dado, quanto mais nobre a utilização, mais puro terá que ser o biometano. Para que o biogás possa ser denominado energia limpa, este deve conter de 95 a 97% de CH_4 e 1 a 3% de CO_2 (MUÑOZ et al., 2015).

Existem cinco principais técnicas para remover impurezas do biogás: separação por membrana, absorção, adsorção, processo criogênico e separação biológica. O processo criogênico não é usado com frequência, pois requer vários equipamentos de processo e consequentemente possui o maior custo de purificação em comparação com as outras técnicas (MAILE; TESFAGIORGIS; MUZENDA, 2017). A separação biológica é utilizada, pois possui custo baixo, mas ainda é um método recente e necessita de mais estudos. Embora a separação por membranas seja amplamente utilizada pois produz gás com alta qualidade de metano (HARASIMOWICZ et al., 2007), a absorção química é a mais frequente em aplicações industriais, pois tem alta eficiência, remove H_2S completamente, opera em baixas pressões e tem maiores taxas de reação (PALMERI; CAVALLARO; BART, 2008).

Este estudo tem como objetivo reunir e explicar os principais métodos utilizados para purificar o biogás, destacando as vantagens e desvantagens das técnicas que apresentam maior eficiência no tratamento do gás.

2 OBJETIVOS

Este estudo tem como objetivo analisar, explicar e avaliar os principais métodos para purificação de biogás. Destacando as técnicas que apresentam maior eficiência no tratamento do gás, tornando-o com características o mais próximo possível do gás natural.

Objetivos específicos:

- Levantamento dos dados da literatura;
- Avaliação teórica e comparação dos métodos;
- Eficiência dos Processos encontrados na literatura;
- Vantagens e desvantagens dos métodos atualmente utilizados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Conforme descrito anteriormente, a purificação de biogás é fundamental para prevenir corrosões, desgaste mecânico dos equipamentos e, principalmente, para aumentar a qualidade e o poder calorífico do gás. Sendo assim, precisa-se remover o dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e outros contaminantes que podem acarretar problemas ao equipamento e perda de qualidades (PETERSSON, A., WELLINGER, A., 2009).

A partir da literatura, as técnicas convencionalmente utilizadas são: separação por membrana, absorção, adsorção, separação criogênica e separação biológica. As características destes processos e suas principais limitações são descritas sucintamente a seguir:

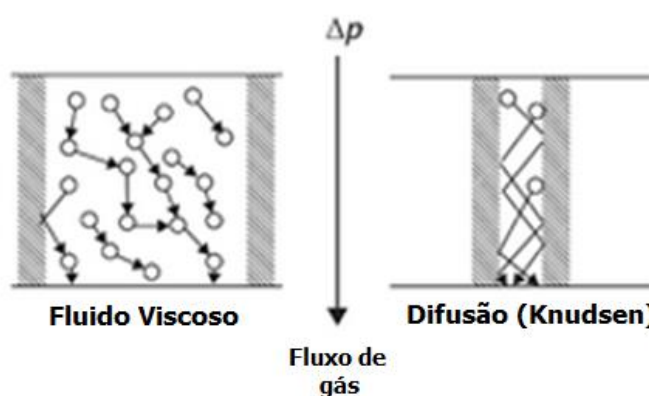
3.1 Purificação por membrana

O processo de separação por membranas é estudado desde 1748, quando o francês chamado Nollet mostrou em seus experimentos os fatores chave para qualificar o desempenho de membranas para separação de gás: a permeabilidade e seletividade (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Porém, a morfologia da membrana afeta a sua seletividade e permeabilidade. As membranas fabricadas podem ser de materiais inorgânicos e orgânicos. As inorgânicas são produzidas com materiais cerâmicos, e seu fenômeno difusivo é semelhante ao fenômeno para sólidos porosos. No entanto as membranas orgânicas ou poliméricas (feitas por 8 ou 9 materiais poliméricos) podem ser porosas ou não porosas, simétricas ou não, homogêneas ou heterogêneas. Dessa forma, a difusão nas membranas poliméricas depende da mudança de forma, tamanho, concentração e temperatura (CREMASCO, 2016).

Três tipos de processos podem ser considerados, dependendo da estrutura da membrana e do mecanismo de permeação: difusão de Knudsen através de barreiras microporosas, peneiramento molecular com membranas ultra-microporosas e difusão através de membranas densas não porosas baseadas no mecanismo de difusão da solubilidade (HARASIMOWICZ et al., 2007). A Figura 1 apresenta o esquema da permeação de gás em membranas porosas. Na difusão de Knudsen, nos poros com diâmetros pequenos, as moléculas de gás se chocam com as paredes do poros com mais frequência do que entre si. Dessa forma, a cada colisão de uma molécula com a parede do poro da membrana, a molécula é absorvida momentaneamente e refletida em uma direção alternada (DRIOLI; GIORNO; MACEDONIO, 2018).

Figura 1. Esquema da permeação do gás através dos poros da membrana



Fonte: Adaptado de DRIOLI; GIORNO; MACEDONIO (2018)

No caso de membranas porosas, o tamanho e a distribuição de poros irão determinar quais partículas serão retidas pela membrana e quais poderão passar pelo interior dos poros. Diante disto, o tipo de material de que é feita a membrana não deve afetar a sua capacidade seletiva. Porém, no caso de membranas densas, que são as principais membranas utilizadas para separação de gás, seu material influencia na sua eficiência. Em razão da falta de poros, o transporte através da membrana ocorre pela sorção das espécies no polímero, seguida de sua difusão (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

A viabilidade econômica da técnica de separação de gases por membrana depende da seletividade aos gases, permeabilidade, que determina a quantidade de membrana necessária e o tempo de vida da membrana.

Membranas poliméricas são consideradas boas soluções para separação em larga escala devido a facilidade no processo e alta densidade de empacotamento. Porém, as membranas poliméricas não suportam altas temperaturas. Muitos polímeros podem ser inchados quando expostos a hidrocarbonetos ou CO₂ a altas pressões parciais, dessa forma sua capacidade de separação é dramaticamente reduzida e suas membranas são danificadas (DRIOLI; GIORNO; MACEDONIO, 2018).

Os principais materiais poliméricos utilizados no preparo de membranas são:

- Acetato de celulose;
- Poli(sulfona);
- Poli(éter sulfona);
- Poli(acrilontrila);
- Poli(éter imida);
- Poli(carbonato)

Polímeros vítreos possuem alta seletividade de difusão, enquanto polímeros emborrachados possuem alta seletividade de solução. Membranas de poliésteres possuem ligações de éter que possui uma grande interação com o dióxido de carbono e *Polythylene oxide* (PEO) possui excelência separação de CO₂ e permeabilidade.

A separação de gases empregando membranas se destaca em comparação aos outros mecanismos, devido ao baixo investimento de capital e baixo custo de processamento. Outra vantagem dessa separação é a facilidade de operação com equipamentos compactos sem partes móveis. Entretanto, a corrente de alimentação do gás bruto deve ser pré-tratada, pois alguns contaminantes, como por exemplo o enxofre, podem danificar a membrana (DRIOLI; GIORNO; MACEDONIO, 2018).

3.1.1 Membranas de Matriz Mista

As membranas de matriz mista (MMMs) são microestruturas heterogêneas que consistem de um material inorgânico na forma de nanopartículas incorporado dentro da matriz polimérica. Os materiais inorgânicos geralmente são: zeólita, sílica, TiO₂ e nanotubos de carbono. Com essa combinação de material polimérico e inorgânico, as MMMs possuem uma grande vantagem em relação à permeabilidade e seletividade (CHEN et al., 2015).

As partículas inorgânicas podem ser categorizadas em dois grupos, porosas e não porosas. As MMMs não porosas podem introduzir canais de transporte na interface entre polímero e enchimento, no entanto nas MMMs porosas além dos canais de transporte na interface, possuem os canais de transporte no interior.

Os materiais inorgânicos mais usados para separação de CO₂/CH₄ são as zeólitas e a estrutura metal-orgânica (MOF). Zeólita é um composto cristalino que consiste em Silício e Alumínio com cátions como Na, K, Ca e Mg (ZHANG et al., 2013). no entanto a MOF é uma estrutura formada por ligação covalente entre ligantes orgânicos e um íon metálico, sendo assim as MOFs possuem propriedades como resiliência e flexibilidade em comparação com as zeólita (LI; SCULLEY; ZHOU, 2012). Além disso, os ligantes orgânicos presentes na MOF fornecem maior compatibilidade com a matriz de polímero da membrana mista.

Na Tabela 1, são apresentados os tipos mais utilizados de membranas de matriz mista de acordo com seu tipo de polímero e enchimento.

Tabela 1. Exemplos de membranas de matriz mista.

Polímero	Enchimento
acetato de celulose	zeólitas NaY
acetato de celulose	nanotubos de carbono
blenda de polivinilálcool e polisiloxano	nanotubos de carbono funcionalizados com amina
Pebax 1074	zeólita SAPO-34
polieteretercetona (SPEEK)	micresferas de TiO ₂ funcionalizadas com amina
polieterimida	zeólita SAPO-34
poliimida (Matimid)	zeólita ZSM-5
poliimida (Matimid)	zeólita sod-ZMOF
polimiida (PI) e polieterimida (PEI)	zeólita 3A, 4A e 5A
polisulfona	nanofibras de carbono
polisulfona	zeólita SAPO-34
poliuretano	nanopartículas de alumina

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.2 Acetato de celulose

Desde 1980 o acetato de celulose é utilizado para purificação de biogás na separação de CO_2 - CH_4 . Existe na literatura diversos trabalhos publicados sobre o uso de acetato de celulose em membranas para purificação do biogás. Porém, essas membranas apresentam problemas na presença de umidade de vapor (HARASIMOWICZ et al., 2007; CHEN et al., 2015).

Em 2015, George Chen et al. analisaram membranas de acetato de celulose com diferentes graus de acetilação, 51,6% (diacetato de celulose) e 61,6% (triacetato de celulose), expostas a misturas de CO_2/CH_4 e metano umidificado. Neste trabalho, os autores observaram o inchaço do polímero devido ao aumento da pressão parcial, excedendo a 2,5 kPa, e a diminuição da permeação do gás metano e dióxido de carbono inicialmente devido ao impedimento da difusão e a competição de sorção. Porém, a seletividade de CO_2/CH_4 não foi alterada com a acetilação.

Verificou-se que o impacto do inchaço da membrana, no diacetato de celulose, era muito maior do que no triacetato de celulose, devido ao maior teor de grupo hidroxilo. Isto sugere que o uso de um polímero altamente acetilado levará a desempenho relativamente estável em uma operação de purificação de gás natural.

3.1.3 Membrana de Poliimida

A poliimida é formada por anéis aromáticos e grupos funcionais de grande volume que agem como peneiras moleculares. Ela possui alta temperatura de transição vítrea e baixa solubilidade. Também possui alta sensibilidade e permeabilidade aos gases comparado com os outros polímeros, tendo como vantagem o enriquecimento de metano em um único estágio na purificação do biogás (HARASIMOWICZ et al., 2007).

Em 2007, Harasimowicz e seus colaboradores publicaram o estudo sobre a aplicação de membrana poliimida para purificação e enriquecimento do biogás. Neste trabalho foi analisada a eficiência de separação dos gases CO_2 e CH_4 do biogás bruto, utilizando o módulo capilar (fibra oca) com membranas de poliimida a pressão de 0,6 MPa e temperatura de 40°C.

Uma vez que possuem alta resistência mecânica, pois as correntes de gases são facilmente filtradas, a membrana de fibra oca é a mais utilizada para a permeação de gases. São membranas longitudinais e com alta densidade de empacotamento (BAKER, 2004).

Os resultados do estudo estão na Tabela 2:

Tabela 2. Separação de CH ₄ + CO ₂ + H ₂ S com a membrana poliimida.			
	Alimentação	Retenção	Permeado
Vazão (N dm ³ /h)	100	56	44
Pressão (MPa)	0,60	0,58	0
Temperatura (°C)	40	40	40
Composição biogás (mol %)			
CH ₄	68	93,45	35,75
CO ₂	30	5,65	61
H ₂ S	2	0,95	3,35

Fonte: (HARASIMOWICZ et al., 2007)

Segundo Harasimowicz et al (2007) foi verificado que a permeabilidade do CO₂ na membrana de poliimida foi 13 vezes maior do que no gás de metano. Diante disso, o biogás concentrado entrou no módulo de membrana e foi dividido em duas correntes: permeação e retenção. A concentração de retenção do metano foi maior que a concentração de alimentação de entrada. Assim, o metano foi retido a 93,45% em um único estágio.

3.2 Purificação por absorção

Absorção é um método físico ou químico que separa dois componentes de uma mistura gasosa por contato com um solvente líquido não volátil, no qual um dos componentes é preferencialmente dissolvido. Consiste na operação inversa a dessorção, empregada quando se deseja transferir compostos voláteis na mistura líquida para a fase gasosa.

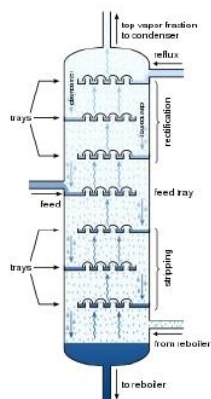
Seu mecanismo funciona de acordo com a razão pela qual o soluto sai do gás e passa para a fase líquida, existindo uma diferença (força motriz) entre a concentração do soluto na fase gasosa e na fase líquida.

Para a purificação de um gás, os equipamentos mais utilizados são:

- Leito de recheio: usado para quantidades menores de gases;
- Colunas com pratos (*Stripper*);
- Colunas com nebulização.

Figura 2. Equipamentos de absorção.

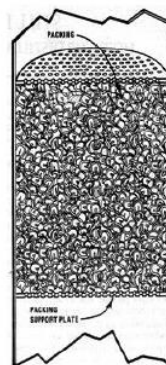
• Colunas de pratos



• Colunas de recheio



Prato perfurado



Recheio estruturado



Recheio aleatório

Fonte: (BONSANTO, 2019)

Os passos mais importantes do processo de absorção são: determinação da seleção de equipamentos, estimativa das condições de operações, diâmetro e altura da torre, perda de carga e a seleção de um solvente adequado (WILCOCK; BATTINO; WILHELM, 1977).

3.2.1 Absorção Física

A absorção física envolve o uso de um fluido não reativo para absorção de componentes indesejados do biogás, como o H_2S e CO_2 . O método de absorção física pode usar água (lavagem com água) ou um solvente físico orgânico (lavagem física) como absorvente (COZMA et al., 2013).

A tecnologia de lavagem com água, também conhecida como *Water Scrubbing*, é a mais utilizada atualmente. Como o H_2S em água pode causar corrosão na coluna, é necessário que haja um pré-tratamento para remoção do ácido. Primeiramente, o biogás pré-tratado é pressurizado (para cerca de 9-12 bar) e introduzido no fundo da torre de lavagem enquanto a água é pulverizada em pequenas gotas no topo da torre. O biogás se move na direção ascendente da coluna de lavagem de água e água se move em contracorrente em uma coluna de leito empacotado. O escoamento de gás

em contra corrente ao escoamento da água faz com que CO_2 seja absorvido pela água e consequentemente a concentração de CH_4 aumenta no gás (COZMA et al., 2013). Os gases dissolvidos na água pressurizada da parte inferior da coluna de lavagem são dessorvidos às pressões atmosféricas em um tanque de expansão. O biogás purificado é então retirado do topo da coluna. A água de lavagem pode ser usada uma vez em um sistema de passagem única, ou reciclada e reutilizada novamente para a remoção de gases dissolvidos. A compressão do biogás e a circulação de água através de bombas são processos com alto consumo de energia na lavagem com água (PATTERSON et al., 2011).

A lavagem física orgânica é outro tipo de método de absorção física para a separação de CO_2 e CH_4 do biogás. Esse método é teoricamente semelhante à lavagem com água seguida de regeneração. A água é substituída por solventes orgânicos como metanol e éteres dimetilicos de polietilenoglicol (DMPEG) para absorção de CO_2 na lavagem física orgânica. O Genosorb 1753 e Selexol, nome comercial dos solventes, são os absorventes mais usados no processo pois exibem maior afinidade para CO_2 e H_2S do que em água (PATTERSON et al., 2011). A regeneração do solvente é processada sob temperaturas significativamente mais altas e é altamente intensiva em energia (NIESNER; JECHA; STEHLIK, 2013). Segundo Bauer et al. e Sun et al. (2013) um conteúdo consistente de biometano de 96-98,5% e menos de 2% de perdas de metano, pode ser alcançado em uma planta otimizada em escala real, com o consumo de energia similar à lavagem com água (BAUER et al., 2013).

3.2.2 Absorção Química

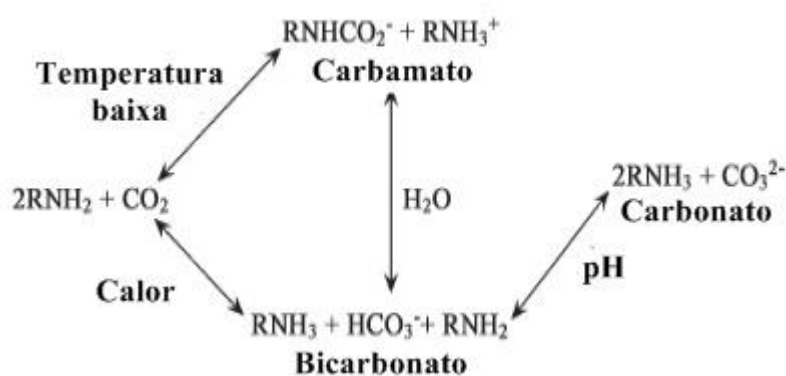
A absorção química se baseia em absorventes reativos. No caso de CO_2 podem ser usados alcanolaminas (monoetanolamina (MEA)) ou di-metil etanolamina (DMEA), diglicolaminas (DGA) e dietanolamina (DEA) (PATTERSON et al., 2011), e soluções aquosas alcalinas, como KOH , K_2CO_3 , NaOH , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeCl_2 (LASOCKI; KOŁODZIEJCZYK; MATUSZEWSKA, 2015). Atualmente, para a absorção de CO_2 a mistura de MEA e piperazina (PZ) é comumente usada, que é conhecida como MDEA ativada (aMDEA). MDEA ativada (aMDEA) tem capacidade de absorção relativamente mais elevada em comparação com apenas o MDEA, devido piperazina ter maiores taxas de reação para absorção de CO_2 do que MDEA, resultando em baixo calor de

reação e tornando o processo de regeneração energeticamente eficiente (BAUER et al., 2013).

Devido à alta seletividade do solvente químico amina em relação ao CO_2 , a perda do metano é muito baixa, com recuperação de CH_4 superior a 99%. Apesar da alta eficiência de remoção de CO_2 , o consumo de energia é relativamente alto, e há uma possibilidade de precipitação de sal e formação de espuma acoplada ao O_2 , devido ao envenenamento de amina e outros produtos químicos (BAUER et al., 2013).

O mecanismo de reação entre amina e CO_2 está descrito na Figura 3 (MUÑOZ et al., 2015).

Figura 3. Mecanismo de reação entre amina e CO_2 .



Fonte: Adaptado de MUZ et al. (2015)

3.3 Purificação por adsorção

A purificação de biogás também pode ser feita por adsorção de moléculas de gás em superfícies sólidas. A adsorção é um processo de separação que envolve a transferência de um constituinte de um fluido (seja ele líquido ou gasoso) para a superfície de uma fase sólida. E para que essa separação seja completa, a impureza do biogás, como o dióxido de carbono por exemplo, deverá ser adsorvida no sólido. Para que seja um bom adsorvente é necessário que ele apresente uma grande área de superfície e que apresente poros grandes o suficiente para permitir a entrada do adsorbato e pequeno o bastante para não adsorver substâncias de interesse, como o metano. Os principais adsorventes são: carvão ativado, zeólitos, titanossilicatos, sílica-géis e peneiras moleculares de carbono (ALONSO-VICARIO et al., 2010).

A seletividade do adsorvente depende da diferença na adsorção no equilíbrio (seletividade termodinâmica) ou em uma diferença nas taxas de adsorção (seletividade cinética). A seletividade cinética é possível quando existe uma grande diferença entre as taxas de adsorção/dessorção de diferentes componentes. A diferença nas taxas pode ser tão grande que as espécies de difusão mais lentas são quase excluídas do adsorvente.

A adsorção é baseada em forças de atração entre a fase sólida e as espécies que constituem a fase gasosa, com calor de adsorção relativamente baixo. As forças de adsorção podem ser categorizadas em dois grupos:

- Forças de Van der Waals;
- Forças eletrostáticas como forças de polarização, interações dipolo-dipolo.

Assim, as moléculas são restauradas por forças fracas, ou seja, a reação pode ser facilmente afetada pelo vapor d'água (umidade), temperatura, pressão e seletividade. O ideal é aumentar a pressão do biogás de alimentação para próximo de 10 bar para que tenha força motriz suficiente para a separação (YANG et al., 2014).

Para a purificação do biogás, o CO₂ é removido do biogás por meio da adsorção com diferentes pressões. O biogás entra no fundo do reservatório, o material adsorvente retém o CO₂ e ao final do processo se obtém o biogás purificado com certa pureza, dependendo do adsorvente a ser utilizado. As moléculas adsorventes são retidas em poros do material adsorvente e a separação acontece devido ao tamanho dos poros e tempo de retenção das diferentes moléculas. Os processos de adsorção mais comuns são Pressure Swing Adsorption (PSA) e Temperature Swing Adsorption (TSA) (PERSSON et al., 2013).

Devido ao baixo custo de energia e recursos, a tecnologia de PSA tem despertado bastante interesse na separação e captura de CO₂ (KAPDI et al., 2005). O PSA baseia-se na adsorção do CO₂ em um adsorvente poroso em alta pressão e recuperação do biogás em baixa pressão, com modulação contínua da pressão durante o processo.

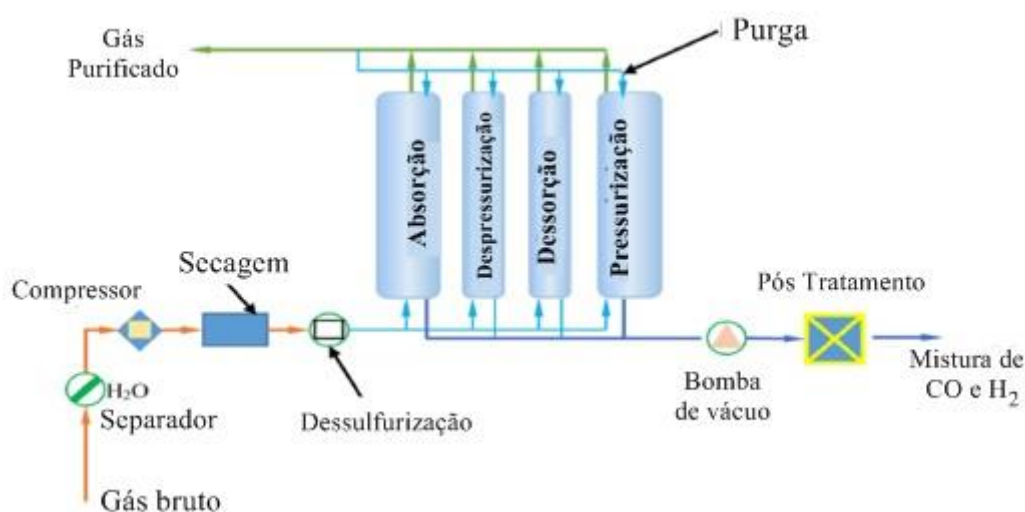
O processo de PSA ocorre em colunas verticais carregada de adsorventes sob sequências de adsorção, despressurização, dessorção e pressurização, e o material das peneiras moleculares é regenerado. Na coluna pressurizada, o gás rico em CH₄ escoar enquanto o CO₂ é adsorvido. As peneiras moleculares adsorvem

irreversivelmente o sulfeto de hidrogênio e, portanto, são envenenadas por ele. Logo, o ideal antes de adsorver o CO_2 é resfriar/secar o gás e remover o H_2S (AWE et al., 2017).

Após a saída do biogás para outra coluna, a coluna saturada de CO_2 é despressurizada gradualmente para que haja a liberação da mistura de CO_2/CH_4 e assim, reciclada de volta à entrada do PSA. Segundo Bauer et al (2013), várias colunas foram interligadas para criar uma operação contínua e reduzir a necessidade de energia para compressão de gás. A taxa de recuperação de CH_4 de 96-98% foi atingida. O gás de escape deve ser tratado e queimado por combustão sem chama (também chamado de combustão *FLOX*) para evitar a liberação de metano para a atmosfera, ou ser usado para combustão.

Na Figura 4 é apresentado o processo de purificação do biogás por PSA.

Figura 4. Purificação do biogás por PSA.



Fonte: Adaptado de AWE et al. (2017)

Para evitar a emissão do metano para no meio ambiente, Augelletti et al. (2017) modificaram o tamanho da unidade de PSA. Eles usaram duas unidades PSA, com o biogás sendo alimentado na primeira unidade e o gás desligado obtido foi alimentado à segunda unidade tendo o zeólito 5A como adsorvente. Um desenvolvimento interessante neste campo tem sido o desenvolvimento de novos adsorventes promissores, como o *Meta-Organic Framework* (MOFs) e o *Zeolitic Imidazolate Frameworks* (ZIFs) (AUGELLETTI; CONTI; ANNESINI, 2017). Liu et al. (2017) usaram materiais à base de 11-MOF para remoção de H_2S do CO_2 e descobriram que a

maioria deles apresentava alta capacidade e seletividade para H_2S (LIU et al., 2017). Novos adsorventes são comumente avaliados com base em sua capacidade de trabalho e seletividade, que são calculados usando dados de isotermas. Embora os dois indicadores sejam simples e convenientes de usar, eles não predizem adequadamente seu desempenho no processo de PSA.

A purificação por adsorção é simples e de fácil operação, porém necessita de alta temperatura e pressão, o que torna o processo menos viável economicamente.

3.3.1 Materiais adsorventes

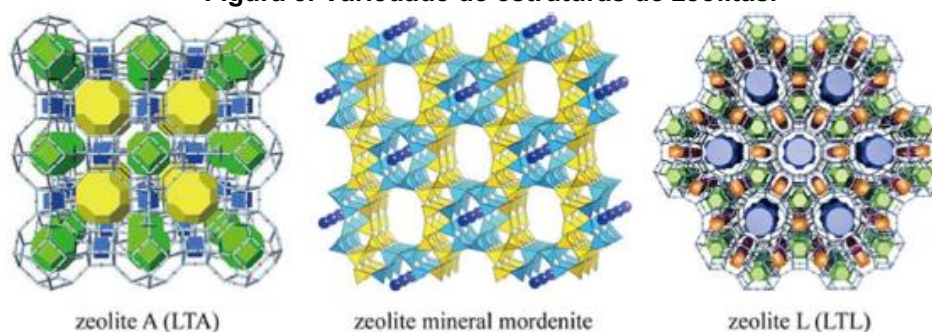
As zeólitas são aluminosilicatos naturais ou sintéticos frequentemente utilizados na purificação de gases (KOHL; NIELSEN, 1997). Devido à sua elevada resistência química, a estabilidade térmica e a capacidade única das zeólitas de peneiramento molecular, elas têm sido amplamente empregadas em aplicações de adsorção e separação (WALTON; ABNEY; DOUGLAS LEVAN, 2006).

A ocorrência de átomos de alumínio nos materiais à base de silicatos gera cargas estruturais negativas que são balanceadas com cátions trocáveis (principalmente cátions alcalinos) no espaço poroso. Essas características estruturais das zeólitas permitem que elas absorvam uma variedade de moléculas de gás.

A separação dos gases nas zeólitas também pode ocorrer através do mecanismo dos momentos de dipolo e quadrupolo energéticos. Um gás tendo um elevado momento de quadrupolo, por exemplo, o CO_2 , interage fortemente com o campo elétrico, que é gerado pelos cátions estruturais das zeólitas favorecendo sua adsorção (SAMANTA et al., 2011). Entretanto, a separação de gases por materiais de zeólitas relaciona-se com muitos fatores, tais como, forma catalítica, pureza, tamanho e forma das moléculas e polaridade molecular.

As zeólitas possuem diversos tipos de estruturas, podendo ser feito vários estudos sobre o desempenho da separação de adsorção de acordo com a sua característica. Até agora, existem 191 diferentes materiais zeolíticos com estrutura conhecida. A Figura 5 mostra alguns exemplos de estrutura de zeólitas.

Figura 5. Variedade de estruturas de zeólitas.



Fonte: (ZHOU; CHAEMCHUEN; VERPOORT, 2017)

Em um estudo realizado por Zukal et al. (2017) foi demonstrado que a alteração do tipo de cátion e da quantidade de alumínio nos derivados MCM-49 (MWW) influenciou as capacidades de adsorção de CO_2 (PAWLESA; ZUKAL; ČEJKA, 2007). Do mesmo modo, Tezel et al. (2004) indicaram que a relação Si/Al do material de zeólita LTA pode ter uma influência significativa na adsorção de CO_2 , o que, por sua vez, tem consequências cruciais para o desempenho dos custos de adsorção/seletividade e regeneração associada ao procedimento de captura. Esses resultados mostraram que as diferentes razões Si/Al das zeólitas, bem como a quantidade e o tipo de cátions são fundamentais para o desempenho do material na captura de CO_2 . Além disso, espécies altamente carregadas nas superfícies da zeólita podem fornecer grandes atrações para moléculas de CO_2 sobre outros componentes da mistura presentes no gás de combustão devido à propensão de CO_2 ser polarizado em maior extensão comparado com outros gases como CH_4 ou N_2 ou H_2 (HARLICK; TEZEL, 2004).

Além das características das zeólitas, as condições dos processos influenciam a cinética de adsorção. O aumento da temperatura ou da pressão acelera a cinética de adsorção. Siriwardane et al (2003) demonstraram que a “Zeolite 13X” apresentou um rápido aumento da capacidade de adsorção de CO_2 com pressões de até 1 bar, elevando-se ainda mais de forma gradativa linear até a pressão máxima estudada. Além disso, as isotermas obtidas a 25, 35 e 50 °C mostraram que a absorção de CO_2 a uma dada pressão diminui drasticamente, mesmo com um ligeiro aumento da temperatura (RANJANI V. SIRIWARDANE; MING-SHING SHEN; FISHER, 2003).

As zeólitas são fáceis de regenerar, sem degradação de sua estrutura após vários ciclos de regeneração, mantendo sua eficiência de adsorção estável, tornando assim um adsorvente interessante para aplicações em separação e adsorção de CO_2 .

Porém, por mais que as zeólitas naturais possuem baixo custo, o processo usando adsorventes naturais os tornam ainda mais caros do que os sintéticos.

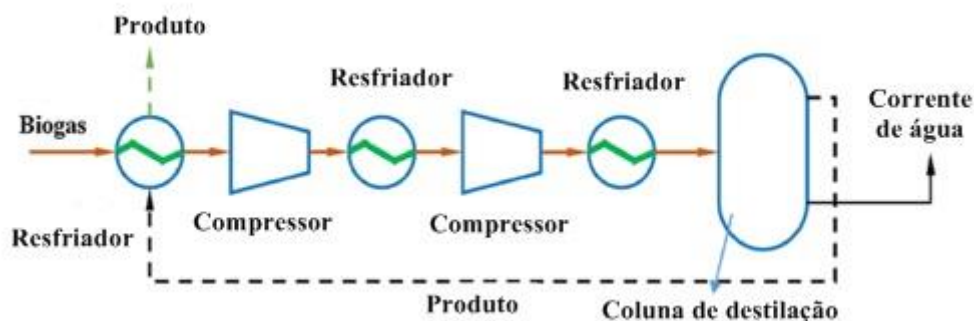
Por conseguinte, os desafios que surgem no desenvolvimento desses novos materiais adsorventes é levar a tecnologia do laboratório às condições que estão sendo utilizadas nas aplicações industriais às quais ela será submetida, maximizando a eficiência e minimizando os custos.

3.4 Purificação por processo criogênico

A purificação via processos criogênicos é uma tecnologia nova, que está sendo estudada. Esta tecnologia se baseia na diferença de temperatura de liquefação dos gases, onde o CO_2 tem um ponto de ebulição de -78°C e o metano tem a o ponto de ebulição de -160°C . Sendo assim, o biogás bruto é resfriado a uma temperatura baixa o bastante para que o CO_2 seja condensado ou sublimado. Além disso, o dióxido de carbono é separado via arrefecimento da mistura do biogás através do aumento de pressão, onde o biogás bruto é comprimido a cerca de 80 bar e a purificação é feita em múltiplos estágios (MIYAWAKI, 2014). Em seguida, a coluna de destilação separa o metano dos outros contaminantes. Esse processo de separação criogênica de biogás (remoção de CO_2) é apresentado na Figura 6.

O pré-tratamento do H_2S e da água é necessário para evitar o congelamento e outros problemas. No entanto, os gases como N_2 e O_2 podem ser condensados durante a separação de CH_4 (CHEN et al., 2015).

Figura 6. Fluxograma de separação criogênica de biogás.



Fonte: Adaptado de AWE et al. (2017)

Segundo Hosseini e Wahid, em 2014, o processo criogênico é mais vantajoso para o tratamento de gás de aterro, para a produção de CO_2 puro. Porém, o processo

exige grande número de equipamentos e instrumentos e, portanto, consome alto capital e custo operacional e uma grande quantidade de energia durante a compressão do biogás bruto para alta pressão, o que equivale a 5–10% da produção de metano (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011)

3.5 Purificação biológica

A purificação do biogás via processos biológicos ainda estão sendo estudados. Estes processos biológicos visam a fixação do gás carbônico por meio da fotossíntese, efetuada por plantas e micro-organismos fotossintéticos como as microalgas ou certas espécies de cianobactérias. Na fotossíntese, a célula utiliza a energia do sol para oxidar a água e, assim, produzir o oxigênio e reduzir CO_2 .

Strevett et al (1995) estudaram a conversão microbiana de CO_2 e H_2 em metano com base na capacidade dos metanogênicos hidrogenotrópicos de usar CO_2 como fonte de carbono e acceptor de elétrons, e H_2 como doador de elétrons na reação para produção de energia. Alguns estudos de conversão de CO_2 usando H_2 como doador de elétrons também foram estudados nos últimos anos.

Nos estudos feitos por Yan e Zheng (2014), a purificação de biogás ocorreu em um fotobiorreator cilíndrico através da injeção de gás na cultura autotrófica de microalgas utilizando luz artificial. Nesse estudo foram alcançadas concentrações de 80-85% de metano no gás de saída.

Em comparação aos procedimentos de purificação de biogás implantados atualmente, a aplicação de microalgas surge como uma alternativa de menor custo (YAN; ZHENG, 2014).

4 NOVAS TECNOLOGIAS DE PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS

Considerando as possibilidades de maior concorrência de mercado no futuro, há necessidade de estabelecer novas tecnologias de purificação de biogás e otimização das técnicas mais antigas e convencionais, de modo a mitigar custos de operação e consumir menos energia nos processos (BAUER et al., 2013).

A seguir, são apresentadas algumas tecnologias que otimizaram técnicas convencionais e tiveram bons resultados em relação a remoção de contaminantes do biogás.

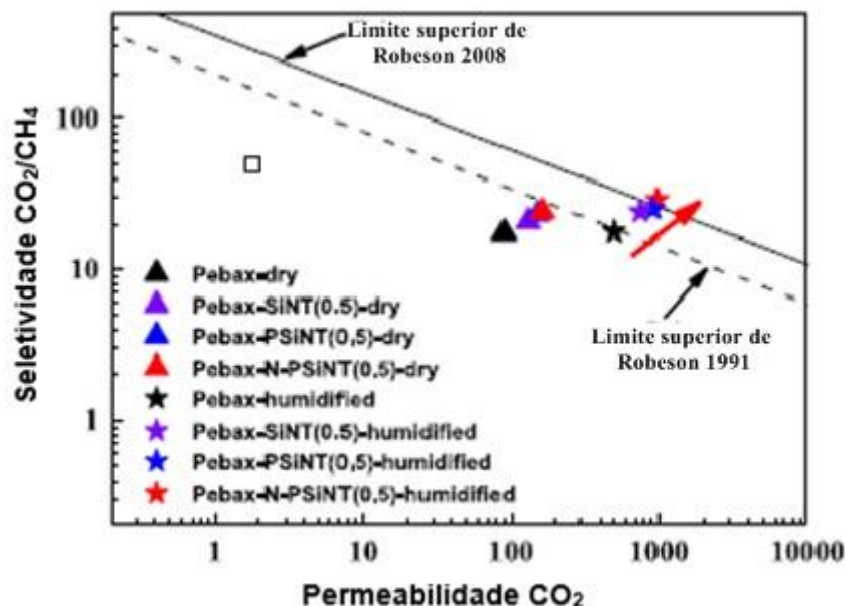
4.1 Nanotubos de organossilício porosos em membranas de matriz mista baseadas em pebax para purificação de biogás

Yang et al (2018) realizaram um estudo de purificação de biogás usando membranas de matriz mista em nanotubos de organossilícios porosos (PSiNTs) incorporando-os ao Pebax.

Após comparar o desempenho de separação de MMMs contendo PSiNTs e MMMs contendo nanotubos de organossilício não poroso (SiNTs), foi verificado que a estrutura porosa na parede dos nanotubos de organossilício teve efeito significativo na melhoria da permeabilidade ao gás. Além disso, os PSiNTs modificados com aminoácidos (NPSiNTs) foram preparados e introduzidos em membranas para aumentar significativamente a permeabilidade do CO₂ e a seletividade CO₂/CH₄. Isso ocorreu, pois os grupos amino em N-PSiNTs fornecem sítios que favorecem a adsorção de CO₂ (YANG et al., 2018).

A partir dos dados observados por Yang et al (2018) constataram que os Pebax-N-PSiNTs com 0,5% em peso e 1% em peso de N-PSiNTs exibiram um ótimo desempenho de separação, ultrapassando o limite superior revisado por Robeson em 2008, como mostrado na Figura 7.

Figura 7. Permeabilidade de CO₂ e seletividade CO₂/CH₄ para Pebax puro, Pebax-SiNTs(0.5), Pebax-PSiNTs(0.5) e Pebax-N-PSiNTs(0.5).



Fonte: Adaptado de YANG et al. (2018)

4.2 Purificação de biogás sob condições pressurizadas

Yifu et al. (2017) estudaram o processo de purificação de biogás sob condições pressurizadas. O procedimento foi realizado por meio de um reator de membrana de fibra oca (HFMC) com soluções aquosas de K₂CO₃ como absorvente a pressões elevadas até 10 bar.

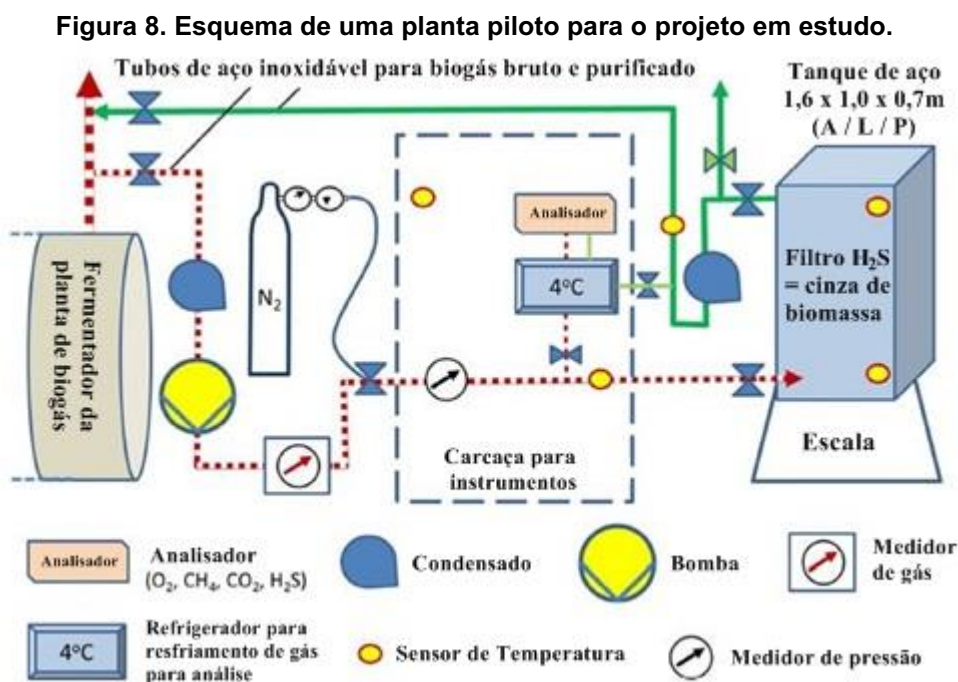
Nos HFMCs, o gás e o líquido escoam separadamente nos módulos de membrana e, assim, a absorção ocorre quando o CO₂ se difunde através dos poros da membrana e entra em contato com a fase líquida no lado oposto da membrana. Além disso, os HFMCs também têm outras vantagens, como alta flexibilidade operacional, baixo consumo de energia, além de ser um processo mais previsível. No entanto, a taxa de reação entre K₂CO₃ e CO₂ é lenta, portanto, temperaturas e pressões operacionais terão que ser mais altas para intensificar o processo de absorção (LI et al., 2018).

As HCMCs são feitas de fibras de membrana de PTFE (membrana sintética – politetrafluoretileno) superhidrofóbicas que são fabricadas por pulverização de nanopartículas de sílica na superfície da membrana e depois usadas no módulo de membrana para experimentos de absorção (LI et al., 2018).

No experimento realizado por Yifu et al. (2017), as nanopartículas de sílica se depositaram na superfície da membrana, incluindo seus poros, e a membrana tornou-se densa com o aumento de sílica. Dessa forma, foi retido grande parte de gás dentro dos poros, dificultando a penetração do líquido. O fluxo de absorção de metano atingiu 97,1%. Desse modo, a membrana modificada HFMC foi considerada mais adequada para aplicações de absorção.

4.3 Purificação de biogás com cinzas de Biomassa

Em 2018, Juarez et al fizeram um estudo de purificação de biogás com cinzas de biomassa. O procedimento foi feito em um reator de tanque de aço, a entrada de biogás acontece na base do reator e o gás é distribuído horizontalmente para proporcionar um fluxo de gás homogêneo através do tanque cheio de cinzas de madeira de *Neustif*. No início, todo o sistema de *bypass* e as cinzas foram limpas com N_2 para evitar a formação de misturas explosivas de gás (metano+ar). Na Figura 8 pode-se observar um esquema de planta piloto para uma purificação de biogás com cinzas de Biomassa.



Fonte: Adaptado de FERNANDEZ-DELGADO JUAREZ et al. (2018)

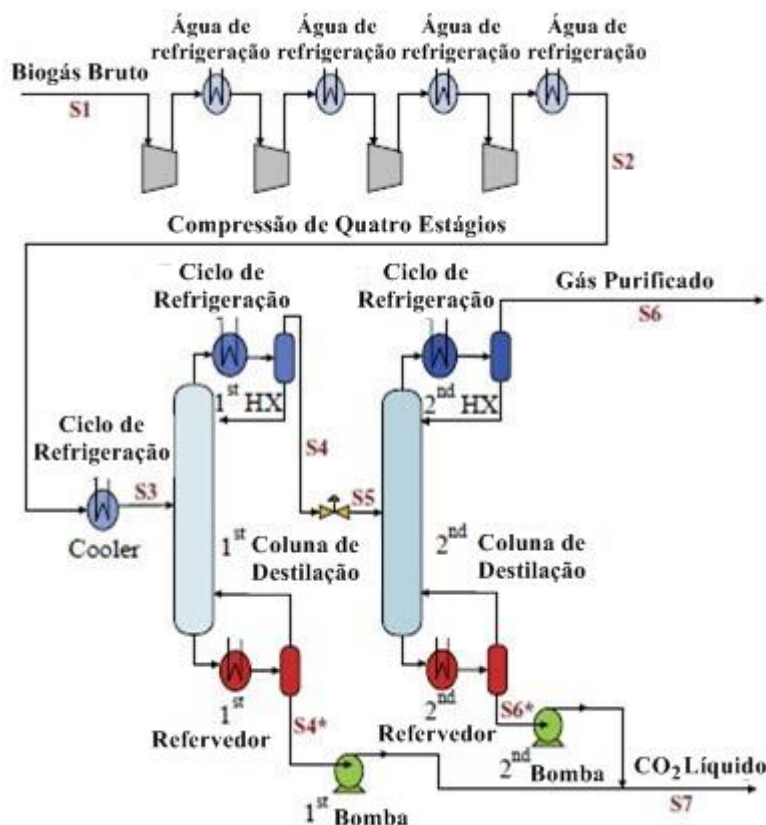
A remoção duradora de H_2S (até 34 dias) foi observada, sua absorção cumulativa variou de 0,56 a 1,25 kg de H_2S por tonelada de cinza. No entanto, não é ideal usar para absorver CO_2 , uma vez que altas taxas de filtro fazem com que essa opção não seja economicamente viável (FERNÁNDEZ-DELGADO JUÁREZ et al., 2018).

4.4 Purificação de biogás usando separação criogênica e processo de destilação

Yousef et al (2018) realizaram um estudo para purificar o biogás usando separação criogênica e destilação. O procedimento, apresentado na Figura 9, foi feito através da liquefação de CO_2 com otimização das condições de operações através da variação de pressão de destilação, temperatura, razão de refluxo, número de bandejas, alimentação do biogás e a pureza de CH_4 gerada.

O processo foi feito através de duas colunas de destilação com uma mistura binária de CO_2 (40%)/ CH_4 (60%).

Figura 9. Esquema da destilação binária para purificação de biogás.



Fonte: Adaptado de YOUSEF et al. (2018)

O biogás bruto foi inserido primeiro no compressor a 35°C, pressão a 120 kPa e 100 kmol/h de vazão. A compressão é feita em quatro estágios com objetivo de aumentar a pressão do gás de 120 até 4983 kPa (YOUSEF et al., 2018).

Três trocadores de calor de resfriamento de água foram colocados entre os estágios. Após o biogás bruto ser resfriado, ele está pronto para ser purificado na coluna de destilação em condições de pressão a 4983 kPa e temperatura a 65°C (YOUSEF et al., 2018).

O número ideal de bandejas e taxas de refluxo para ambas as colunas foram de 13 bandejas na razão de 2,8 refluxo na primeira coluna e 11 bandejas na razão de refluxo de 2,8 para o segundo (YOUSEF et al., 2018).

Na primeira coluna, a pureza do metano do produto do topo foi promovida de 60% a 94,53% (mol), enquanto a pureza inferior do produto (pureza do CO₂ líquido) foi gerada deixando a coluna a 99,93%. Em seguida, na segunda coluna de destilação, o gás foi purificado de 94,53% para 97,12% após ser estrangulado para 4763 kPa (YOUSEF et al., 2018).

Apesar da produção de alta pureza de metano e de CO₂, ambas separadas por duas colunas, há a desvantagem do alto consumo de energia através de ciclos de refrigeração, formação de gelo seco e o alto custo de investimento.

5 LEVANTAMENTO DE DADOS E DISCUSSÃO

Apresentado a explicação das principais técnicas de purificação de biogás, nesta seção serão abordadas as metodologias reproduzidas em laboratório por diferentes autores, assim como, suas principais vantagens e desvantagens.

5.1 Levantamento de dados

5.1.1 Separação por membranas

O processo de purificação do biogás através da separação por membranas, de forma geral, são capazes de contornar as limitações de outros processos e apresentam as seguintes vantagens (SCHOLZ; MELIN; WESSLING, 2013):

1. Alta eficiência energética;
2. Baixo custo operacional (dependendo do material da membrana);
3. Fácil operação e manutenção

Na tabela 3 abaixo, são apresentados alguns dados da literatura e seus resultados finais.

Tabela 3. Levantamento de dados da Literatura de purificação de biogás por Separação por Membranas.

Tecnologia	Alimentação	Vazão Inicial	Temp. Inicial	Pressão	Saída	Particularidades	Autor
Membrana anaeróbica (AnMBR) de fibra oca	CH ₄ : 60% CO ₂ : 40%	0,8872 kg/h	23,5 °C	1 atm	CH ₄ : 74%	* Porosidade: 66% * Número de fibras: 6 * D do módulo: 0,62cm * área membrana: 3,3 *10 ⁻³ m ²	(RONGWONG et al., 2017)
Membrana de líquido condensado (CLM)	CH ₄ : 68% CO ₂ : 29,2% H ₂ O: 1,2% H ₂ S: 0,54%	...	27,8 °C: biogás	...	CH ₄ : 76% CO ₂ : 21,3%	área da membrana: 133 cm ²	(POLONCARZOV A et al., 2011)
Reator de membrana e síntese de Nano-CaCO₃	CH ₄ : 51,2% CO ₂ : 48,8%	1774,4 kg/h	22 °C	...	CH ₄ : 99,7% CO ₂ : 0,3%	O reator membranoso continha sete tubos membranosos com 1,16 m de comprimento e o diâmetro dos poros na superfície de cada tubo membranoso era de 500 nm	(ZHOU et al., 2014)
Membrana poliimida módulo de fibra oca, tipo A-2 (UBE)	CH ₄ : 50% CO ₂ : 50% CH ₄ : 68% CO ₂ : 30% H ₂ S: 2%	73,93 kg/h	40 °C	0,60 MPa	CH ₄ : 89,5% CO ₂ : 10,5% CH ₄ : 93,45% CO ₂ : 5,65% H ₂ S: 0,95%	...	(HARASIMOWICZ et al., 2007)
Membrana polimérica	CH ₄ : 53,5% CO ₂ : 40,2% N ₂ : 3,1% H ₂ : 3% H ₂ S: 0,2%	37,5 kg/h 25,5 kg/h 37,8 kg/h 41 kg/h 33 kg/h 35,7 kg/h	0 - 70°C	5,7 bar 4 bar 3,9 bar 7,8 bar 4,8 bar 4 bar	CH ₄ : 71% CH ₄ : 53% CH ₄ : 67% CH ₄ : 80% CH ₄ : 67% CH ₄ : 65%	Concluiu-se que para os testes em altas pressões, a pureza do metano é de cerca de 80% em volume, enquanto as recuperações estão na faixa de 60 a 66%	(IOVANE et al., 2014)

Poloncarzova et al., em 2011, realizaram um estudo de purificação de biogás bruto por um CLM (Membrana de líquido condensado). Esse método é baseado na diferença de solubilidade dos componentes do biogás bruto em uma camada de água, separados por uma membrana porosa hidrofílica. O experimento foi realizado a 27,8 °C e obteve um aumento de apenas 8% de metano. Em 2017, Rongwong et al. trabalharam com a recuperação do metano através de um contator de membrana de fibra oca, utilizando também um biorreator anaeróbico de membrana (AnMBR). Verificou-se que a taxa de recuperação foi de 14%. Harasimowicz et al., em 2007, demonstraram que usando o módulo capilar com membranas de poliimida, foi possível obter o enriquecimento de metano, alimentado a 68%, a concentrações de 94%. Iovane et al (2014), testaram a purificação do biogás através da membrana polimérica para diferentes condições de entrada (vazão, temperatura e pressão). Foi possível avaliar que para altas pressões e temperaturas, a pureza do metano é de cerca de 80%.

Por fim, a técnica que mais demonstrou-se eficaz em purificação foi o estudo a partir do reator de membrana e síntese de Nano- CaCO_3 . Zhou et al. (2011) fizeram um estudo de purificação do biogás utilizando uma reação de precipitação com $\text{CO}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2$ e um reator de membrana com nanopartículas de CaCO_3 . Os resultados mostraram que a taxa de purificação do metano era superior a 99%.

5.1.2 Absorção

A absorção é uma tecnologia importante para a purificação do biogás, pois ela possui alta eficiência, remove ácido sulfúrico completamente, opera a baixas pressões e tem taxas de reação mais alta. Existem dois tipos: a física e a química. Os absorventes químicos são os mais utilizados para remover gases contaminantes do biogás, e podem ser utilizados em conjunto com outras tecnologias de purificação para aumentar a eficiência do processo (PALMERI; CAVALLARO; BART, 2008).

Foram levantados dados com experimentos de purificação do biogás através da absorção, que encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. Levantamento de dados da Literatura de purificação de biogás por Absorção.

(continua)

Tecnologia	Método	Alimentação	Vazão Inicial	Temp. Inicial	Pressão	Absorvente/ adsorvente	Equipamento	Purificação	Conclusões	Autor
Absorção química do dióxido de carbono	Usa lavagem com amina	CH ₄ : 58% CO ₂ : 36,6% MEA: 15% MDEA: 50%	51,9 kmol/h	20 °C	0,1015 MPa		Coluna empacotada	CH ₄ : 98% CO ₂ : <2%	MDEA tem menor consumo de energia	
		CH ₄ : 51,1% CO ₂ : 46% H ₂ O: 2,9% H ₂ S: 0,1*10 ⁻⁶ DEA: 20%	25 m ³ /h	25 °C	0,1015 MPa	Solução à base de amina MEA primária(mon oetanolamina é a mais usada)	Coluna empacotada; H = 8m; D: 0,45m	CH ₄ : 98,4% CO ₂ : 0,1% H ₂ S: 0,1*10 ⁻⁶ H ₂ O: 1,5%	operar a baixa pressão economiza 50% da energia necessária quando a pressurização é realizada	(ABDEE N et al., 2016)
		CH ₄ : 60% CO ₂ : 40% MEA: 10%	60 m ³ /h	25 °C	0,1015 Mpa		Coluna empacotada; H = 2,4m; D: 0,067m	CH ₄ : 90% CO ₂ : <10%	incluir um purificador de amina para uma usina de biogás pode reduzir o custo da energia de 0,024 USD / kWh para 0,015 USD / kWh	

Tabela 4. Levantamento de dados da Literatura de purificação de biogás por Absorção.

(continuação)

Tecnologia	Método	Alimentação	Vazão Inicial	Temp. Inicial	Pressão	Absorvente/ adsorvente	Equipamento	Purificação	Conclusões	Autor
Absorção química do dióxido de carbono	Usa lavagem com amina	CH ₄ : 52% CO ₂ : 48% MEA: 30% DEA: 20%	0,0016 m ³ /h	30 °C	...	Solução à base de amina	Coluna de bolha	CH ₄ > 95% CO ₂ : < 5%	MEA tem maior capacidade de absorção de CO ₂ .	(ABDEN et al., 2016)
		CH ₄ : 53,1% CO ₂ : 46,8% MEA: 0,6% H ₂ S: 2150*10 ⁻⁶	...	30 °C	0,1 MPa	MEA primária(mon oetanolamina é a mais usada)	Coluna de vidro (plastic bioballs) H = 1m; D: 0,07m	CH ₄ : 98% CO ₂ : 1,3%	maior concentração de metano com MEA em comparação	
Absorção química	Metodologia: através de um ciclo de redução/oxidação do complexo Fe ³⁺ /EDTA em condições ambientes T e P baixas	CH ₄ : 81,78% CO ₂ : 14,47% N ₂ + O ₂ : 3,75% H ₂ S: 2,2-2,4%	0,006 m ³ /h	...	0,22 MPa	solução quelatada de ferro catalisada por Fe / EDTA 0,2mol/L	Coluna de absorvente; H = 0,36m; D: 0,05m	Remoção H ₂ S: quase 100% para baixas pressões		(HORI KAWA et al., 2004)

Tabela 4. Levantamento de dados da Literatura de purificação de biogás por Absorção.

(conclusão)

Tecnologia	Método	Alimentação	Vazão Inicial	Temp. Inicial	Pressão	Absorvente/ adsorvente	Equipamento	Purificação	Conclusões	Autor
Absorção química do dióxido de carbono	Lavagem com solvente caustico	CH ₄ : 50% CO ₂ : 45% KOH: 53% N ₂ : 5%	20 m ³ /h	45 °C	...		Coluna empacotada; H = 0,99m; D: 0,08m	CH ₄ : 97% CO ₂ : < 3%	Energia utilizada: 1kWh/m ³	
		CH ₄ : 53,1% CO ₂ : 46,8% H ₂ S: 2150*10 ⁻⁶ NaOH: 0,4% Ca(OH) ₂ : 0,74%	...	30 °C	0,1 MPa	(hidroxido de sodio, hidroxido de potassio e hidroxido de calcio) NaOH é mais barato, mais disponível e possui maior capacidade teórica de captura de CO ₂	Coluna de vidro (plastic bioballs) H = 1m; D: 0,07m	NaOH/CH ₄ : 95,5% CO ₂ : 3,2% Ca(OH) ₂ /CH ₄ : 95% CO ₂ : 4%	Ca(OH) ₂ é saturado rapidamente Foi concluído que o NaOH não é adequado para atualização de biogás devido à adição contínua de solvente	(ABD EEN et al., 2016)
		CH ₄ : 60% CO ₂ : 40% NaOH: 10%	...	30 °C	0,1MPa		Coluna empacotada; H = 1,8m; D: 0,3m	CH ₄ : 94% CO ₂ : 6%		

As técnicas de absorção mencionadas acima podem ser consideradas eficientes no âmbito de captura e remoção de CO₂ dos gases. Entre as três técnicas mencionadas na Tabela 4, a lavagem de aminas é a mais efetiva para remoção de dióxido de carbono. As aminas mais comumente utilizadas para remoção de CO₂ são a monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) e metildietanolamina (MDEA) (ABDEEN et al., 2016). De acordo com Abdeen et al, operando a baixas pressões e utilizando coluna empacotada, é possível observar uma purificação de cerca de 98% do metano. Além disso, acredita-se que a lavagem com solvente cáustico tenha uma capacidade de carga de CO₂ mais alta mais do que a lavagem com amina, mas ainda exige melhorias para diminuir o consumo de energia durante a etapa de regeneração e otimização da quantidade de solvente utilizado. A metodologia de purificação através de um ciclo de redução/oxidação do Fe³⁺/EDTA é eficiente para a remoção de cerca de 100% de H₂S, porém, é necessário utilizar baixas pressões e temperaturas.

5.1.3 Adsorção

A adsorção é um método que se baseia na interação entre as moléculas de gás e sólido adsorvente. O material adsorvente escolhido comporta-se como uma peneira molecular, adsorvendo os contaminantes do biogás. A metodologia mais conhecida e utilizada é a PSA (Pressure Swing Adsorption), pois possui maior eficiência comparada a outras técnicas de adsorção (JIANG et al., 2018).

Na Tabelas 5 encontram-se exemplos de experimentos de purificação por adsorção, incluindo a metodologia de PSA.

Tabela 5. Levantamento de dados da Literatura de purificação de biogás por Adsorção.

(continua)

Tecnologia	Método	Alimentação	Temp. Inicial	Pressão	Absorvente/adsorvente	Saída	Autor
Adsorção por Swing de Pressão (PSA)	Adsorção de oscilação de pressão	...	300 °C Adsorção por Variação de Temperatura (TSA).	Relativamente alta	* inclui zeólitos * MOFs (estrututa metal organicas)	98% CH ₄	(TAGLIABUE et al., 2009)
Adsorção VSA	Á vacuo usando zeólita NaUSY	CH ₄ : 50% CO ₂ : 50%	40 °c	10kPa	Zéolita NaUSY	CH ₄ : 96,9% CO ₂ : 99,3%	(JIANG et al., 2018)
				15kPa		CH ₄ : 96,9% CO ₂ : 97,6%	
				20kPa		CH ₄ : 95,32% CO ₂ : 97,8%	
				25kPa		CH ₄ : 94,9% CO ₂ : 92,7%	

Tabela 5. Levantamento de dados da Literatura de purificação de biogás por Adsorção.

								(conclusão)
Tecnologia	Método	Alimentação	Vazão Inicial	Temp. Inicial	Pressão	Absorvente/ adsorvente	Saída	Autor
Adsorção química em um metal misto	* Em solução aquosa de sulfato de metal misto * Processo limitado de transferência de massa em fase de gás	H ₂ S: 1-4% vol.	3,6 m ³ /h	5-12° C	101,325 kPa	Fe-EDTA: 0,2 mol/l	H ₂ S: 0,85-0,99	(MAAT H, 2005)
Adsorção química em um adsorvente sólido	• Adsorção reativa em uma cama fixa • Operação de cama dupla para aplicações comerciais	H ₂ S: 0,3-1%vol	0,02 m ³ /h	27 °C	101,325 kPa	Em um adsorvente à base de óxido Fe	H ₂ S: 3-8 mmol/m ³ .s	(ABATZOGLOU, 2005)

Jiang et al. (2018) realizaram um estudo de purificação de biogás mediante uma adsorção a vácuo, utilizando o NaUSY como adsorvente. O experimento foi realizado com uma alimentação contendo 50/50% CH₄/CO₂ e a 40 °C, alterando as pressões do processo. A recuperação de CH₄ de 97% foi alcançada na pressão de vácuo de 10 kPa e 15 kPa. O desempenho real do VSA observado é fortemente afetado não apenas pelas propriedades do adsorvente, mas também pelos parâmetros operacionais e comportamento não isotérmico do adsorvente (JIANG et al., 2018).

Conforme demonstrado na Tabela 5, a tecnologia de PSA apresentou maior purificação do metano (CH₄>98%), sendo trabalhada não só com variação de pressão, mas também com variações de temperatura. Na prática, várias colunas são operadas no modo *swing* para tornar o processo contínuo e etapas adicionais são adicionadas ao ciclo básico, a fim de maximizar a produtividade e economia de energia. A tecnologia PSA é frequentemente recomendada devido ao seu baixo custo, operação simples e flexibilidade para se adequar à demanda de oferta variável típica de instalações de biogás (TAGLIABUE et al., 2009).

Algumas técnicas de purificação por adsorção também são utilizadas para a remoção do ácido sulfúrico. Conforme demonstrado na Tabela 5, Maat H. et al. (2005) e Abatzoglou et al. (2005) demonstraram que a partir de adsorção química com um metal misto ou com um adsorvente sólido, respectivamente, resultaram em uma remoção de aproximadamente 100% do H₂S.

5.1.4 Separação Criogênica

A tecnologia de purificação de biogás menos comum é a criogênica, pois ainda está em desenvolvimento em laboratório e necessita de mais estudos. O principal problema desse método é a grande probabilidade de congelamento do CO₂, causando problemas cruciais como bloqueios de tubos. Youself et al. (2018) conduziram um experimento com algumas otimizações para evitar o congelamento do CO₂, aumentando a pressão de destilação e a taxa de refluxo. A partir dessa otimização, foi obtido um gás purificado com 97% de metano. O gás bruto alimentado a 60% de CH₄ e 40% CO₂ sofreu pré tratamento e foi desidratado antes da purificação (YOUSEF et al., 2018).

Devido ao problema de congelamento do CO₂ e por ser uma tecnologia mais recente, poucos experimentos na Literatura obtiveram resultados significativos para a remoção de dióxido de carbono e purificação do metano.

5.1.5 Biológica

Processos biológicos são amplamente empregados para remoção de H₂S e CO₂, especialmente em aplicações de biogás. Eles são geralmente citados como econômicos e ecologicamente corretos, especialmente porque o uso químico é limitado (ABATZOGLOU, 2005).

Na Tabela 6 encontram-se os dados levantados da literatura do uso de culturas de microalgas para a purificação do biogás.

Tabela 6. Levantamento de dados da Literatura de purificação de biogás por Separação Biológica.

(continua)

Cultura de Microalga	Alimentação (%)	Saída (%)	Condições	pH	Particularidades	Autor
Arthrospira platensis	CH ₄ 70–76 CO ₂ 13–19	CH ₄ 76–90 CO ₂ < 0 O ₂ 10–24	Autotrófico	9,5	Processo de estágio único; foto-biorreator misto;	(CONVERTI et al., 2009)
Chlorella sp. MM-2	CH ₄ 70 CO ₂ 20 H ₂ S < 100 ppm	CH ₄ 87 CO ₂ 4	Autotrófico	8,7	Processo de estágio único; tubular foto-biorreator;	(KAO et al., 2012)
Chlorella sp.	CH ₄ 70.7 CO ₂ 26.1 O ₂ 0.2 H ₂ S < 0.005	CH ₄ 92.1 CO ₂ 3.8 O ₂ 0.9	Mixotrófico	6,8	Processo de estágio único; saco para foto-biorreator; anaeróbico efluente de digestão	(YAN; ZHENG, 2013)

Tabela 6. Levantamento de dados da Literatura de purificação de biogás por Separação Biológica.

Cultura de Microalga	Alimentação (%)	Saída (%)	Condições	pH	Particularidades	(conclusão)
						Autor
Chlorella sp.	CH ₄ 67.4 CO ₂ 28.4 O ₂ 0.7 H ₂ S < 0.005	CH ₄ 92.7 CO ₂ 13.8 O ₂ 1	Mixotrófico	6,8	Processo de estágio único; saco para foto-biorreator; iluminação com luz vermelha; digestão anaeróbica efluente	(ZHAO et al., 2013)
Scenedesmus obliquus	CH ₄ 62 CO ₂ 35	CH ₄ 94.4 CO ₂ 13.9	Mixotrófico	7,3	Processo de estágio único; saco para foto-biorreator; anaeróbico efluente de digestão	(OUYANG et al., 2015)
Algal-bacterial biomass	CH ₄ 54.5 CO ₂ 45 H ₂ O 0.5	CH ₄ 94 CO ₂ 5 O ₂ 0.9 H ₂ O 0.05	Mixotrófico	7,3	Processo de estágio único; saco para foto-biorreator; anaeróbico digestão	(SUN et al., 2016)
Nannochloropsis gaditana	CH ₄ 72 CO ₂ 28	CH ₄ 97 CO ₂ 1.9	Autotrófico	7,5 - 8	Processo de duas etapas	(MEIER et al., 2015)

Através da Tabela 6 é possível verificar que a partir da Microalga *Algal-bacterial biomass* foi possível obter um aumento de cerca de 40% do metano e uma redução significativa de dióxido de carbono e ácido sulfúrico. O experimento feito por Sun et al (2016), foi realizado em um único estágio, através de um biorreator e a um pH neutro de valor de 7,3. Converte et al. (2009) realizaram o experimento de purificação de biogás por meio da Microalga *Arthrospira platensis* e um pH a 9,5 chegando a uma purificação de apenas 14%.

Observando os experimentos de diversos autores, é possível verificar que a purificação de biogás através de uso de cultura de microalgas depende principalmente do pH e da concentração de biomassa de microalgas, que fundamentalmente depende de uma taxa ótima de crescimento de microalgas.

5.2 Vantagens e Desvantagens

A Tabela 7 apresenta as vantagens e desvantagens dos métodos de purificação do biogás e suas respectivas concentrações (%) finais de metano.

Tabela 7. Vantagens, desvantagens e concentração final de CH₄ dos métodos de purificação do biogás

Método	Vantagens	Desvantagens	%CH₄
Por membrana	<ul style="list-style-type: none"> • Segurança e simplicidade de operação; • Não geração de produtos químicos perigosos; • Alta flexibilidade das unidades de permeação; • Equipamentos compactos sem partes móveis; • Possibilidade de mudança do tipo de membrana sem mudança no equipamento; • Baixo custo. 	<ul style="list-style-type: none"> • Resíduos de saída ainda contêm concentrações de CH₄. • Corrente de alimentação precisa estar pré-tratada. 	90-96
Por absorção	<ul style="list-style-type: none"> • Opera com baixas vazões de biogás; • Exige menos infraestrutura; • Simples e mais econômico. • A água como absorvente é barata, eficiente e ambientalmente correta, mas requer energia intensiva para pressurização e regeneração 	<ul style="list-style-type: none"> • O efluente líquido necessita de pós-tratamento; • Descarte de emissores poluentes na atmosfera 	95-99
Por adsorção	<ul style="list-style-type: none"> • Simples e de fácil operação; • Boa capacidade de retenção de umidade; • Baixo custo de energia e recursos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Necessidade de alta temperatura e pressão, o que pode tornar o processo mais caro. 	96-98
Por processos criogênicos	<ul style="list-style-type: none"> • Alta pureza do biogás purificado; • Dispensa uso de solventes químicos e físicos 	<ul style="list-style-type: none"> • Uso de equipamentos caros, como compressores, turbinas e trocadores de calor; • Tratamento mais complexo; • Custo de capital e operacional elevado 	97

A separação de gases empregando membranas destaca-se em comparação aos outros mecanismos devido ao baixo investimento de capital e baixo custo de processamento. Outra vantagem dessa separação é a facilidade de operação de equipamentos compactos sem partes móveis. Entretanto, a corrente de alimentação do gás bruto deve ser pré-tratada, pois os contaminantes, como por exemplo o enxofre, podem danificar a membrana.

O processo de absorção, assim como separação por membranas, também possui simples operação e baixo custo. Porém, uma das vantagens da absorção é sua alta seletividade para o CO₂, acarretando em altas concentrações de metano no biogás (cerca de 99%) (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011). Contudo, o absorvente é extremamente sensível a impurezas, como o H₂S, sendo assim, o efluente necessita de um pré tratamento antes da purificação (PERSSON et al., 2013).

Conforme SCHOLZ et al. (2013), o processo de adsorção abrange um alto valor de purificação do metano (cerca de 96-98%). Porém, essa metodologia poderá exigir altas pressões e temperaturas no processo, ocasionando o aumento do custo e tornando-o um pouco menos econômico comparado a outros processos.

A purificação do biogás por processos criogênicos é pouco viável e ainda precisa de mais estudos para sua otimização. As principais desvantagens são os altos custos de investimentos e operação, e risco de congelamento do CO₂ no processo. Como benefício deste processo pode-se citar a separação dos componentes na forma líquida, o que facilita o transporte e não exige o uso de solventes químicos e físicos (SCHOLZ; MELIN; WESSLING, 2013).

A purificação biológica é um método mais singular comparado com as demais. É uma tecnologia que depende de muitas variáveis, como tipo de cultura de microalgas, equipamentos diferentes, condições ambientais, etc. É um método que necessita de mais estudos e não é comparável com as tecnologias convencionais.

6 CONCLUSÃO

O desenvolvimento de tecnologias sustentáveis como uma alternativa favorável para geração de energia cresce cada vez mais atualmente. Isto posto, o biogás tem sido alvo de grandes estudos como fonte de energia renovável, uma vez que ele possui propriedades físicas e químicas semelhantes às do gás natural. Porém, a sua purificação é um passo necessário independentemente do uso final do biogás.

O presente trabalho revisou e analisou os principais métodos para purificação do biogás, incluindo estudos de novas tecnologias e otimização das tecnologias existentes. As tecnologias de absorção, adsorção, separações criogênicas, biológicas e de membranas são capazes de purificar efetivamente o biogás.

A purificação do biogás através da Separação por membranas mostrou-se altamente eficaz e barata, em comparação com outros métodos, possibilitando concentrações finais de metano em cerca de 90-96%. Mostrando-se também altamente efetivas, a purificação do biogás com as tecnologias de absorção e adsorção resultam em concentrações finais de metano entre 95 a 99%. Porém, é necessário um pré-tratamento do biogás para a utilização da absorção. As tecnologias de Separação Criogênica e Biológica possuem escassez de informações, no entanto, a literatura apresenta que utilizando equipamentos e meios de culturas corretamente, a purificação do biogás apresentou grandes concentrações de metano no final do processo.

Todas as eficiências comentados nesse trabalho são uma média e não serve como parâmetro de comparação para entender qual é o melhor método de purificação de biogás, visto que cada processo depende de muitas variáveis diferentes. Feito as análises e demonstrando todo o diferencial de cada tecnologia, percebe-se que a tecnologia de Purificação por Membranas e por Absorção são as melhores tecnologias passíveis de otimização e que podem ser estudadas mais profundamente para se obter uma maior eficiência, com menor custo.

Para avanço no tema, recomendam-se futuras análises e pesquisas em purificação do biogás, visando melhorias tecnológicas, expansão de informações e possíveis ganhos de eficiência a baixo custo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABATZOGLOU, T. L. AND. **An H₂S reactive adsorption process for the purification of biogas prior of its use as bioenergy vector**. [s.l: s.n.].
- ABDEEN, F. R. H. et al. A review of chemical absorption of carbon dioxide for biogas upgrading. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 6, p. 693–702, 2016.
- ALONSO-VICARIO, A. et al. Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 134, n. 1–3, p. 100–107, out. 2010.
- AUGELLETTI, R.; CONTI, M.; ANNESINI, M. C. Pressure swing adsorption for biogas upgrading. A new process configuration for the separation of biomethane and carbon dioxide. **Journal of Cleaner Production**, v. 140, p. 1390–1398, 1 jan. 2017.
- AWE, O. W. et al. A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, n. 2, p. 267–283, 2017.
- BAKER. BAKER RW, *Membrane Technology and Applications*, Chichester: John Wiley, 2004. **Membrane Technology and Applications**, 2004.

- BAUER, F. et al. **Biogas upgrading – Review of commercial technologies (Biogasupppgradering – Granskning av kommersiella tekniker)**, 2013. Disponível em: <[https://www.semanticscholar.org/paper/Biogas-upgrading—Review-of-commercial-\(—av-\)—Bauer-Hulteberg/83cb1287e677b75fb17804d2d4bdb3aa08a856f0](https://www.semanticscholar.org/paper/Biogas-upgrading—Review-of-commercial-(—av-)—Bauer-Hulteberg/83cb1287e677b75fb17804d2d4bdb3aa08a856f0)>. Acesso em: 28 abr. 2019
- BOGNER, J. et al. Landfills as atmospheric methane sources and sinks. **Chemosphere**, v. 31, n. 9, p. 4119–4130, 1 nov. 1995.
- CHEN, X. Y. et al. Membrane gas separation technologies for biogas upgrading. **RSC Advances**, v. 5, n. 31, p. 24399–24448, 4 mar. 2015.
- CONVERTI, A. et al. Biogas production and valorization by means of a two-step biological process. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 23, 2009.
- COZMA, P. et al. Environmental Impact Assessment of High Pressure Water Scrubbing Biogas Upgrading Technology. **CLEAN - Soil, Air, Water**, v. 41, n. 9, p. 917–927, 1 set. 2013.
- DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. Biogas from waste and renewable resources: an introduction. 2011.
- DEWIL, R.; APPELS, L.; BAEYENS, J. Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes. **Energy Conversion and Management**, v. 47, n. 13–14, p. 1711–1722, ago. 2006.
- DRIOLI, E.; GIORNO, L.; MACEDONIO, F. **Membrane Engineering**. [s.l.: s.n.].
- FERNÁNDEZ-DELGADO JUÁREZ, M. et al. Biogas purification with biomass ash. **Waste Management**, v. 71, p. 224–232, 2018.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. [s.l.] E-papers, 2006.
- HARASIMOWICZ, M. et al. Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 3, p. 698–702, 2007.
- HARLICK, P. J. E.; TEZEL, F. H. An experimental adsorbent screening study for CO₂ removal from N₂. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 76, n. 1–3, p. 71–79, 1 dez. 2004.
- HORIKAWA, M. S. et al. Chemical absorption of H₂S for biogas purification. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 3, p. 415–422, 2004.
- IOVANE, P. et al. Experimental test with polymeric membrane for the biogas purification from CO₂ and H₂S. **Fuel**, v. 135, p. 352–358, 2014.
- JIANG, Y. et al. Simultaneous biogas purification and CO₂ capture by vacuum swing adsorption using zeolite NaUSY. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, n. September 2017, p. 2593–2602, 2018.
- KAO, C. Y. et al. A mutant strain of microalga *Chlorella* sp. for the carbon dioxide capture from biogas. **Biomass and Bioenergy**, v. 36, 2012.
- KAPDI, S. S. et al. Biogas scrubbing, compression and storage: perspective and prospectus in Indian context. **Renewable Energy**, v. 30, n. 8, p. 1195–1202, jul. 2005.
- KOHL, A. L.; NIELSEN, R. (RICHARD B. . **Gas purification**. [s.l.] Gulf Pub, 1997.
- LASOCKI, J.; KOŁODZIEJCZYK, K.; MATUSZEWSKA, A. Laboratory-Scale Investigation of Biogas Treatment by Removal of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 24, n. 3, p. 1427–1434, 20 maio 2015.
- LI, J.-R.; SCULLEY, J.; ZHOU, H.-C. Metal–Organic Frameworks for Separations. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 869–932, 8 fev. 2012.
- LI, Y. et al. Surface modification to produce superhydrophobic hollow fiber membrane contactor to avoid membrane wetting for biogas purification under pressurized

- conditions. **Separation and Purification Technology**, v. 194, n. July 2017, p. 222–230, 2018.
- LIU, J. et al. Selective H_2S/CO_2 Separation by Metal–Organic Frameworks Based on Chemical-Physical Adsorption. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 24, p. 13249–13255, 22 jun. 2017.
- MAAT H, H. J. AND V. G. **The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent. Part I – The absorption of hydrogen sulfide in metal sulfate solutions.** [s.l: s.n.].
- MAILE, O. I.; TESFAGIORGIS, H.; MUZENDA, E. The potency of monoethanolamine in biogas purification and upgrading. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 24, p. 122–127, 2017.
- MEIER, L. et al. Photosynthetic CO_2 uptake by microalgae: An attractive tool for biogas upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 73, 2015.
- MIYAWAKI, B. Purificação de Biogás através de cultivo de microalgas em resíduos agroindustriais. 2014.
- MUÑOZ, R. et al. A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 14, n. 4, p. 727–759, 26 dez. 2015.
- NIESNER, J.; JECHA, D.; STEHLIK, P. Biogas Upgrading Technologies: State of Art Review in European Region. **Chemical Engineering Transactions**, v. 35, p. 517–522, 20 set. 2013.
- OUYANG, Y. et al. Effect of light intensity on the capability of different microalgae species for simultaneous biogas upgrading and biogas slurry nutrient reduction. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 104, 2015.
- PACHAURI, R. K. et al. **Climate change 2014 : synthesis report.** [s.l.] IPCC, 2014.
- PALMERI, N.; CAVALLARO, S.; BART, J. C. J. Carbon dioxide absorption by MEA. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, n. 1, p. 87–91, 2 jan. 2008.
- PATTERSON, T. et al. An evaluation of the policy and techno-economic factors affecting the potential for biogas upgrading for transport fuel use in the UK. **Energy Policy**, v. 39, n. 3, p. 1806–1816, mar. 2011.
- PAWLESA, J.; ZUKAL, A.; ČEJKA, J. Synthesis and adsorption investigations of zeolites MCM-22 and MCM-49 modified by alkali metal cations. **Adsorption**, v. 13, n. 3–4, p. 257–265, 29 nov. 2007.
- PERSSON, M. et al. Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection. **iea-biogas.net**, 2013.
- PETERSSON, A., WELLINGER, A. Biogas upgrading technologies – developments and innovations. **IEA Bioenergy**, p. 37, 2009.
- POLONCARZOVA, M. et al. Effective purification of biogas by a condensing-liquid membrane. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 3, p. 669–671, 2011.
- RANJANI V. SIRIWARDANE, *; MING-SHING SHEN, AND; FISHER, E. P. Adsorption of CO_2 , N_2 , and O_2 on Natural Zeolites. 2003.
- RONGWONG, W. et al. Transport properties of CO_2 and CH_4 in hollow fiber membrane contactor for the recovery of biogas from anaerobic membrane bioreactor effluent. **Journal of Membrane Science**, v. 541, n. June, p. 62–72, 2017.
- RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1633–1645, 2011.
- SAMANTA, A. et al. Post-Combustion CO_2 Capture Using Solid Sorbents: A Review. **ACS Publications**, 2011.

- SCHOLZ, M.; MELIN, T.; WESSLING, M. Transforming biogas into biomethane using membrane technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 17, p. 199–212, 2013.
- SENEVIRATNE, S. I. et al. Allowable CO₂ emissions based on regional and impact-related climate targets. **Nature**, v. 529, n. 7587, p. 477–483, 20 jan. 2016.
- SUN, S. et al. Performance of CO₂ concentrations on nutrient removal and biogas upgrading by integrating microalgal strains cultivation with activated sludge. **Energy**, v. 97, 2016.
- TAGLIABUE, M. et al. Natural gas treating by selective adsorption: Material science and chemical engineering interplay. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 3, p. 553–566, 2009.
- WALTON, K. S.; ABNEY, M. B.; DOUGLAS LEVAN, M. CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 91, n. 1–3, p. 78–84, 15 abr. 2006.
- WILCOCK, R. J.; BATTINO, R.; WILHELM, E. The solubility of gases in liquids 10. The solubility of He, Ne, Ar, Kr, N₂, O₂, CO, CO₂, CH₄, CF₄, and SF₆ in cyclooctane at 289 to 313 K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 9, n. 2, p. 111–115, 1 fev. 1977.
- YAN, C.; ZHENG, Z. Performance of photoperiod and light intensity on biogas upgrade and biogas effluent nutrient reduction by the microalgae *Chlorella* sp. **Bioresource Technology**, v. 139, 2013.
- YAN, C.; ZHENG, Z. Performance of mixed LED light wavelengths on biogas upgrade and biogas fluid removal by microalga *Chlorella* sp. **Applied Energy**, v. 113, p. 1008–1014, jan. 2014.
- YANG, L. et al. Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 1133–1152, 1 dez. 2014.
- YANG, L. et al. Porous organosilicon nanotubes in pebax-based mixed-matrix membranes for biogas purification. **Journal of Membrane Science**, v. 573, n. August 2018, p. 301–308, 2018.
- YOUSEF, A. M. et al. New approach for biogas purification using cryogenic separation and distillation process for CO₂ capture. **Energy**, v. 156, p. 328–351, 2018.
- ZHANG, Y. et al. Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 12, p. 84–107, jan. 2013.
- ZHAO, Y. et al. Effects of various LED light wavelengths and intensities on microalgae-based simultaneous biogas upgrading and digestate nutrient reduction process. **Bioresource Technology**, v. 136, 2013.
- ZHOU, J. et al. Effects of various factors on biogas purification and nano-CaCO₃ synthesis in a membrane reactor. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 4, p. 1702–1706, 2014.
- ZHOU, K.; CHAEMCHUEN, S.; VERPOORT, F. Alternative materials in technologies for Biogas upgrading via CO₂ capture. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, n. June, p. 1414–1441, 2017.